

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/003313

International filing date: 20 December 2004 (20.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0315063
Filing date: 19 December 2003 (19.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 18 March 2005 (18.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75300 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ



N° 11354*01

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260299

REPRISE DES PIÈCES		Réservé à l'INPI	
DATE 19 DEC 2003		LIEU 75 INPI PARIS 34 SP	
N° D'ENREGISTREMENT 0315063		NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 19 DEC. 2003	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI			
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03167			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>		Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>		Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/>	
ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/>		N° Date / / /	
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/>		N° Date / / /	
Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/>		N° Date / / /	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
SILICE DE HAUTE STRUCTURE A FAIBLE REPRISE EN EAU			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / / N°	
		Pays ou organisation Date / / / N°	
		Pays ou organisation Date / / / N°	
		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	26 quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES	Réervé à l'INPI
DATE	19 DEC 2003
LIEU	75 INPI PARIS 34 SP
N° D'ENREGISTREMENT	0315063
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /260899

6 Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 03167
7 MANDATAIRE		
Nom		FABRE
Prénom		Madeleine-France
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998
Adresse	Rue	40 rue de la Haie-Coq
	Code postal et ville	93306 AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 12
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10
Adresse électronique (facultatif)		
8 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
9 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
10 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
 Madeleine-France FABRE		L. MARIELLO

SILICE DE HAUTE STRUCTURE A FAIBLE REPRISE EN EAU

La présente invention a pour objet une nouvelle silice de précipitation de haute structure , à faible reprise en eau et un procédé de préparation de ladite silice. Cette silice offre l'avantage de présenter une dispersibilité élevée au sein de matrices ou milieux solides, élastomères (clairs, semi-clairs, silicones) ou pâteux divers, ainsi qu'une transmission élevée de la lumière. Elle est particulièrement apte à être utilisée comme charge renforçante dans les matrices à base d'élastomères, en particulier clairs ou semi-clairs, pour semelles de chaussures, dans les matrices silicones vulcanisables destinées à l'enrobage des câbles électriques, comme agent épaississant dans les formulations dentifrices, ainsi que comme charge et/ou support /et/ou excipient dans des compositions diverses, comme des compositions alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques, des compositions pour la fabrication de peintures ou de papiers, des compositions destinées à la fabrication de membranes poreuses séparatrices pour batteries (« battery separators »).

Les silices dites « de précipitation », présentent souvent une forte affinité pour l'eau, en raison notamment de la présence à leur surface de groupements Si-OH avides d'eau. Les silices de précipitation les plus usuelles présentent généralement des reprises en eau (selon le test défini plus loin) supérieures à 7%, le plus souvent de l'ordre de 8 à 10%.

Un procédé pour préparer une silice de précipitation à faible reprise en eau (de l'ordre 4 à 6%) fait l'objet de WO 03/055801. La silice obtenue présente généralement une surface spécifique CTAB (surface externe) de 100 à 200m²/g et une prise d'huile DOP généralement de 150 à 300ml/100g. Cette silice, peut être utilisée pour le renforcement de matrices élastomères à base de silicones, notamment des matrices silicones vulcanisables à froid ou à chaud, de matrices élastomères transparentes ou translucides pour semelles de chaussures. Elle est également utilisable comme agent épaississant au sein de milieux organiques ou aqueux, notamment des pâtes dentifrices.

Des silices de précipitation de haute structure présentant une prise d'huile DOP supérieure à 250ml/g, notamment de l'ordre de 300 à 320ml/100g, et une surface spécifique CTAB (surface externe) de 70 à 250m²/g ont déjà été proposées comme agent épaississant ou texturant dans les compositions dentifrices (WO 01/93803). De telles silices présentent une reprise en eau supérieure à 7%, classique des silices de précipitation.

La demanderesse a maintenant trouvé une nouvelle silice présentant de bonnes performances de dispersion en formulation. Ceci se traduit notamment par un bon pouvoir épaississant et/ou renforçant.

5 Un premier objet de l'invention consiste en une silice de précipitation de haute structure, à faible reprise en eau, présentant :

- une CTAB de 145 à 185 m²/g, de préférence de 150 à 180 m²/g, tout particulièrement de 155 à 175 m²/g
- une prise d'huile DOP supérieure à 300 ml/g, de préférence supérieure à 310 ml/100g, plus préférentiellement de 315 à 450ml/100g, tout particulièrement de 320 à 400ml/100g, notamment de 340 à 380 ml/100g
- une reprise en eau inférieure à 6% et de préférence supérieure à 3%, tout particulièrement supérieure ou égale à 4% et inférieure ou égale à 5,8%
- un pH de 3,5 à 7,5, de préférence de 4 à 7, tout particulièrement de 4 à 6
- un taux d'anion résiduel, exprimé en sulfate de sodium, inférieur ou égal à 2%, de préférence inférieur ou égal à 1,5%, particulièrement inférieur ou égal à 1%, et tout particulièrement inférieur ou égal à 0,5%
- un diamètre médian ou une taille moyenne de particules allant de 30µm à 20mm.

La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NFT 45-007 (novembre 1987).

25 La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme ISO 787/5 en mettant en œuvre du dioctylphthalate.

L'affinité d'une silice vis-à-vis de l'eau traduite par sa caractéristique dite de "reprise en eau", reflète la tendance plus ou moins marquée que présentent les molécules d'eau à s'adsorber sur la surface de la silice.

30 Le principe du test de mesure de cette caractéristique consiste à placer l'échantillon de silice préalablement séché, dans des conditions d'humidité relatives données et pendant une durée prédéfinie ; la silice s'hydrate, ce qui fait passer la masse de l'échantillon d'une valeur initiale m (à l'état séché) jusqu'à une valeur finale (m+dm). On désignera spécifiquement par "reprise en eau d'une silice" le rapport dm/m exprimé en pourcentage calculé pour un échantillon 35 de silice soumis aux conditions suivantes lors du test :

- séchage préliminaire : 8 heures, à 105 °C ;
- hydratation : 24 heures, à 20 °C, et sous une humidité relative de 70%.

Le protocole expérimental mis en œuvre consiste à :

- peser exactement environ 2 g de la silice à tester ;
- sécher pendant 8 heures la silice ainsi pesée dans une étuve réglée à une température de 105°C ;
- déterminer la masse m de la silice séchée obtenue à l'issue de ce séchage ;

5 - disposer pendant 24 heures, à 20 °C, la silice séchée obtenue dans un récipient fermé (par exemple dans un dessicateur) contenant un mélange eau/glycérine avec un rapport massique eau/glycérine de 35/65, de façon à ce que l'humidité relative du milieu fermé soit de 70% ;

10 - déterminer la masse (m+dm) de la silice obtenue suite à ce traitement de 24 heures à 70% d'humidité relative, la mesure de cette masse étant effectuée immédiatement après avoir sorti la silice du dessicateur, de façon à éviter une variation de la masse de la silice sous l'influence du changement d'hygrométrie entre le milieu à 70% d'humidité relative et l'atmosphère du laboratoire.

15 Le pH de la silice est mesuré selon la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension à 5% en poids de silice dans l'eau désionisée).

La silice selon l'invention, peut se présenter sous forme de poudres, de billes ou de granulés (ou autres agrégats), présentant un diamètre moyen ou de dimensions moyennes pouvant aller de 30 µm à 20mm.

20 Il peut s'agir de poudres présentant un diamètre médian généralement inférieur à 350µm, de préférence inférieur à 180µm ; leur diamètre médian minimum est de 30µm, de préférence de 50µm.

Celles-ci sont particulièrement aptes à être utilisées pour le renfort de matrices à base de silicone, ainsi que comme agent épaississant ou texturant dans les 25 compositions dentifrices.

Le diamètre médian de la silice est déterminé par diffraction laser selon la norme NF X 11-666. Le granulomètre utilisé est du type MALVERN. MASTERSIZER.

Critères de mesure

30 * concentration optique : 12% \pm 2

* liquide de mesure : eau déminéralisée dégazée

* absence d'ultrasons

* absence de dispersant

* durée de la mesure : 10 secondes

35 Il peut aussi s'agir de granulés ou autres types d'agglomérats présentant une taille moyenne de 2mm à 20mm.

La taille moyenne de la silice (granulés ou agglomérats autres) est déterminée selon la norme NF X 11507 (décembre 1970) par tamisage à sec et détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé à 50 %.

De manière préférentielle, la silice de précipitation selon l'invention, 5 présente un diamètre médian d₅₀ des particules, après désagglomération aux Ultra-Sons, d'au plus 35µm, de préférence d'au plus 30µm, tout particulièrement d'au plus 25µm

Le diamètre médian d₅₀ de la silice après désagglomération par ultra-sons est mesuré au granulomètre MALVERN MASTERSIZER, selon le test suivant :

10 La puissance des ultra-sons dans le granulomètre MALVERN MASTERSIZER étant réglée sur la graduation maximale de 20, on introduit une quantité de silice de façon à obtenir une concentration optique de 12 ± 2%.

15 On mesure le diamètre médian d₅₀ et le pourcentage de particules de silice de diamètre supérieur à 51µm après avoir maintenu les ultra-sons dans la cuve pendant 60 secondes, la cuve étant homogénéisée par circulation de la suspension au moyen d'une pompe centrifuge. La mesure est enregistrée 10 secondes après l'arrêt des ultra-sons.

20 Pour une bonne réalisation de l'invention, le diamètre médian est favorablement d'au plus 35µm, de préférence d'au plus 30µm, tout particulièrement d'au plus 25µm. Le pourcentage en poids de particules de silice de diamètre supérieur à 51µm est favorablement d'au plus 20, de préférence d'au plus 15, plus particulièrement d'au plus 10.

25 L'aptitude de la silice selon l'invention à se disperser ou à se désagglomérer peut également être appréciée par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser 30 sur un granulomètre SYMPATEC.

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4% de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle 35 la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20%. La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique en introduisant dans la

cuve du granulomètre un volume V (exprimé en ml) de la suspension homogénéisée nécessaire pour obtenir une densité optique de l'ordre de 20.

Un facteur de désagglomération F_D est alors donné par l'équation :

$F_D = 10 \times V / \text{densité optique de la suspension mesurée par le granulomètre}$ (cette

5 densité optique est de l'ordre de 20).

Ce facteur de désagglomération F_D est indicatif du taux de particules de taille inférieure à $0,1\mu\text{m}$ qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce facteur est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

10 La valeur du diamètre médian \mathcal{O}_{50} que l'on obtient selon ce test est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

De préférence, la silice selon l'invention possède un diamètre médian \mathcal{O}_{50} , après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à $6\mu\text{m}$, en particulier inférieur à $5\mu\text{m}$, par exemple inférieur à $3,5\mu\text{m}$.

15 La silice selon l'invention présente en général, un facteur de désagglomération aux ultra-sons F_D supérieur à 5,5 ml, en particulier supérieur à 7,5 ml, par exemple supérieur à 11,5 ml.

Les silices selon l'invention présentent de préférence une surface spécifique BET telle que la différence BET-CTAB soit d'au plus $30\text{m}^2/\text{g}$, de 20 préférence d'au plus $25\text{m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement d'au plus $20\text{m}^2/\text{g}$, en particulier d'au plus $10\text{m}^2/\text{g}$.

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme 25 NFT 45007 (novembre 1987).

Par ailleurs, les silices selon l'invention, présentent généralement une densité de remplissage à l'état tassé, mesurée selon la norme ISO 787/11, de 0,1 à $0,3\text{g/ml}$, de préférence de 0,1 à $0,27\text{g/ml}$, plus préférentiellement de 0,15 à $0,25\text{g/ml}$.

30 La perte au feu (PAF) de la silice de l'invention, mesurée selon la norme ISO 3262/11, après traitement à 1000°C , est généralement telle que la différence PAF – humidité soit inférieure à 3,2%, de préférence inférieure à 3%, tout particulièrement inférieure à 2,7%.

L'humidité est la teneur en eau résiduelle mesurée selon la norme ISO 787/2, 35 après traitement thermique à 105°C pendant 2 heures.

L'humidité de la silice selon l'invention, lorsqu'elle est destinée à être utilisée comme charges dans des matrices silicones, est inférieure à 5%, de

préférence inférieure à 4%, tout particulièrement inférieure à 3% de la masse totale de l'échantillon.

En général, la silice selon l'invention présente en outre un taux de transmission d'au moins 70% à un indice de réfraction dans le glycérol situé entre 1,450 et 1,467.

L'indice de réfraction considéré est celui correspondant à la suspension la plus transparente (transmission maximum) de cette silice dans diverses solution eau-glycérol, transparence déterminée par la transmission à 589 nm avec un spectrophotomètre. Chaque suspension est obtenue par dispersion de 2 g de silice dans 18g de solution eau-glycérol, puis désaération sous léger vide avant lecture de la transmission (lecture faite avec, comme produit de référence, la solution eau-glycérol sans silice) sur le spectrophotomètre et l'indice de réfraction sur un réfractomètre.

Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé de préparation de la silice de haute structure et faible reprise en eau décrite ci-dessus, comprenant les étapes successives suivantes :

• (a) réaliser un pied de cuve initial de température comprise entre 80 et 100°C, de préférence supérieure ou égale à 90°C, comprenant de l'eau et un silicate, la concentration en silicate dans ledit pied de cuve, exprimée en équivalent SiO₂, étant inférieure ou égale à 15 g/L ;

• (b) addition, à une température comprise entre 80 et 100°C, de préférence 90 et 100°C, d'un agent acidifiant, amener le pH du milieu jusqu'à une valeur comprise entre 7 et 8, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 7,2 et 7,8, et avantageusement entre 7,3 et 7,7 (typiquement jusqu'à une valeur sensiblement égale à 7,5) ;

• (c) dans le milieu ainsi réalisé, effectuer, à une température comprise entre 80 et 100°C, de préférence entre 90 et 100°C, l'addition simultanée d'un silicate et d'un agent acidifiant, les quantités respectives de silicate et d'agent acidifiant ajoutées au cours du temps étant spécifiquement choisies de façon à ce que, pendant toute la durée de l'addition :

- le pH du milieu réactionnel reste compris entre 7 et 8, et avantageusement entre 7,2 et 7,8 ; et

- la concentration en silicium dans le milieu, exprimée en équivalent SiO₂, reste inférieure ou égale à 35 g/L ;

• (d) ajouter, à une température comprise entre 80 et 100°C, de préférence entre 90 et 100°C, un agent acidifiant au milieu obtenu à l'issue de l'étape (c)

de façon à porter le milieu à un pH compris entre 3 et 6,5 ; et

- (e) filtrer la dispersion aqueuse de silice obtenue,
- (f) sécher le gâteau de filtration réalisé à l'issu de la filtration, de préférence en le lavant, au préalable,

5 ledit procédé étant caractérisé en ce que le gâteau de filtration présente, préalablement à son séchage à l'étape (f), une perte au feu à 1000°C supérieure à 82%, de préférence d'au moins 84 %, tout particulièrement de 84 à 88%.

10 Les silicates mis en œuvre dans les étapes (a) et (c) du procédé peuvent être choisis parmi toutes les formes courantes de silicates. Avantageusement, les silicates utilisés selon l'invention sont des silicates alcalins, comme par exemple les silicates de sodium ou de potassium.

15 De façon particulièrement préférée, le silicate de l'étape (a) est un silicate de sodium, de même que celui ajouté lors de l'étape (c). Le silicate de sodium mis en œuvre est alors généralement caractérisé par un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, avantageusement entre 3 et 3,6, ce rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ étant de préférence compris entre 3,3 et 3,5 (typiquement ce rapport est sensiblement égal à 3,4).

20 Le pied de cuve de l'étape (a) du procédé se présente le plus souvent sous la forme d'une solution aqueuse de silicate dont la concentration est, de façon caractéristique, inférieure ou égale à 15 g/L. Typiquement, la concentration en silicate dans le pied de cuve de l'étape (a), exprimée en équivalent SiO_2 , est comprise entre 1 g/L et 15 g/L. Cette concentration en silicate dans le pied de cuve de l'étape (a), exprimée en équivalent SiO_2 est avantageusement inférieure ou égale à 10 g/L, et de préférence inférieure ou égale à 9 g/L.

25 Le pied de cuve de l'étape (a) possède généralement un pH de l'ordre de 9 à 13.

30 L'étape (b) du procédé de l'invention consiste spécifiquement à faire diminuer cette valeur du pH, par addition d'un agent acidifiant, de façon à amener le pH du milieu dans la plage de 7 à 8, où il a été mis en évidence que la réaction de précipitation de la silice s'effectue de façon optimale. Par "agent acidifiant", on entend, tout composé acide minéral ou organique susceptible de pouvoir mener à une diminution du pH du pied de cuve. Ainsi, à titre d'agent acidifiant, on peut avantageusement mettre en œuvre un acide minéral tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, ou bien encore un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

35 De manière avantageuse, aucun électrolyte n'est ajouté au cours du procédé, en particulier dans l'étape (a). Le terme d'électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire qu'il désigne toute substance ionique ou

moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées (les électrolytes usuels sont des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, comme le chlorure de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique ou le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique).

L'agent acidifiant mis en œuvre dans l'étape (b) du procédé est de préférence l'acide sulfurique, en particulier lorsque le silicate présent dans le pied de cuve initial est un silicate alcalin. De façon générale, l'agent acidifiant de l'étape (b) est le plus souvent introduit sous la forme d'une solution aqueuse, de préférence diluée, généralement de normalité comprise entre 0,25 N et 8 N. Ainsi, dans l'étape (b), la diminution du pH du milieu peut avantageusement être réalisée par addition d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration comprise entre 10 g/L et 350 g/L, et de préférence entre 50 g/L et 250 g/L.

Quelle que soit la nature exacte de l'agent acidifiant de l'étape (b), cet agent acidifiant doit être mis en œuvre de façon telle que son addition conduise à une diminution du pH du milieu jusqu'à une valeur comprise entre 7 et 8. La quantité d'agent acidifiant à mettre en œuvre dans ce cadre est généralement déterminée en pratique en mesurant l'évolution du pH au cours de l'addition, l'addition de l'agent acidifiant de l'étape (b) étant poursuivie jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur recherchée.

Par ailleurs, l'addition de l'étape (b) s'effectue de préférence de façon progressive, c'est à dire avantageusement, en règle générale, avec une durée d'addition comprise entre 3 et 60 minutes, le plus souvent au moins égale à 5 minutes, et de préférence au moins égale à 10 minutes. Cette durée d'addition est toutefois avantageusement inférieure à 30 minutes.

Selon un mode particulier de réalisation envisageable pour l'étape (b), cette étape peut inclure un processus de mûrissement, qui, le cas échéant, est réalisé en laissant le milieu évoluer pendant une durée généralement comprise entre 5 minutes et 30 minutes, de préférence à une température comprise entre 90 et 100°C, étant entendu que, suite à ce mûrissement, le pH milieu réactionnel est adapté si nécessaire, notamment par ajout d'un agent acidifiant, de sorte qu'à l'issue de l'étape (b) le pH du milieu se situe dans la gamme de pH comprise entre 7 et 8, et avantageusement dans les gammes préférentielles précitées.

Suite à l'étape (b), par laquelle le pH du milieu réactionnel est amené dans la zone préférentielle de 7 à 8, et de préférence aux environs de 7,5, l'étape (c) du procédé consiste à poursuivre le processus de précipitation de silice, en introduisant du silicate additionnel, et en maintenant spécifiquement le pH du

milieu dans la zone comprise entre 7 et 8, de préférence à une valeur sensiblement constante, cette valeur constante étant alors de préférence proche de 7,5, c'est-à-dire généralement comprise entre 7,3 et 7,7.

Pour ce faire, le silicate de l'étape (c) est introduit conjointement à un agent acidifiant, qui s'oppose à l'augmentation de pH qui serait observé en ajoutant le silicate seul. De préférence, l'étape (c) du procédé de l'invention est conduite immédiatement après obtention pour le milieu du pH recherché dans l'étape (b). L' "addition simultanée" du silicate et de l'agent acidifiant qui est réalisée lors de l'étape (c) consiste avantageusement en une addition continue de silicate dans le milieu au cours de laquelle on mesure le pH du milieu, et pendant laquelle on régule la valeur de ce pH par introduction de l'agent acidifiant, cette introduction de l'agent acidifiant pouvant par exemple être réalisée dès que le pH du milieu devient supérieur à une valeur de contrôle comprise entre 7 et 8, cette valeur de contrôle étant généralement fixée aux alentours de 7,5. Par ce moyen, on arrive à maintenir dans le milieu une valeur sensiblement constante du pH, c'est-à-dire variant avantageusement à +/- 0,2 unité de pH (de préférence à +/- 0,1 unité de pH) autour d'une valeur fixe, généralement comprise entre 7,3 et 7,7.

Alternativement, l'addition simultanée de l'étape (c) peut également consister en une addition continue d'agent acidifiant dans le milieu, le pH étant alors régulé au cours de l'addition par introduction du silicate cette introduction du silicate pouvant là encore être par exemple réalisée dès que le pH du milieu devient inférieur à une valeur de contrôle comprise entre 7 et 8, fixée le plus souvent aux alentours de 7,5. Par ce moyen, on arrive également à maintenir le milieu à un pH sensiblement constant, c'est-à-dire variant avantageusement à +/- 0,2 unité de pH (de préférence à +/- 0,1 unité de pH) autour d'une valeur fixe, généralement comprise entre 7,3 et 7,7.

Selon encore un autre mode de mise en œuvre envisageable, l'addition simultanée de l'étape (c) peut également consister en une addition continue à la fois d'agent acidifiant et de silicate, avec des concentrations et des débits calculés de façon à ce que, durant toute la durée de l'addition, le pH du milieu reste compris entre 7 et 8, et de préférence entre 7,2 et 7,8. Dans ce cas, le pH du milieu a généralement tendance à évoluer au cours de l'étape (c), tout en restant dans la gamme précitée, mais il peut, dans certains cas, demeurer sensiblement égal à une valeur constante, avantageusement de l'ordre de 7,5. Dans ce cadre, on préfère généralement que, tout au long de l'étape (c), les débits instantanés correspondant à la quantité de fonctions silicates (exprimées en équivalent molaire de NaOH) introduites par seconde (notée d_s), et la quantité de fonctions acides (en moles) introduites par seconde (notée d_A),

soient tels que le rapport d_S/d_A reste en permanence compris entre 1,01 et 1,09, et de préférence entre 1,02 et 1,07.

Quel que soit le mode exact de mise en œuvre de l'étape (c), le silicate et l'agent acidifiant utilisés sont le plus souvent identiques à ceux mis en œuvre dans les étapes (a) et (b). Ainsi, le silicate de l'étape (c) est de préférence un silicate alcalin, avantageusement un silicate de sodium, et l'agent acidifiant est préférentiellement un acide minéral fort, le plus souvent l'acide sulfurique.

Dans la mesure où, lors de l'addition simultanée de l'étape (c), la concentration en silicium dans le milieu (exprimée en équivalent SiO_2) doit, de façon caractéristique, être maintenue inférieure ou égale à 35 g/L, le silicate introduit dans le milieu réactionnel lors de l'étape (c) est généralement sous la forme d'une solution aqueuse diluée, c'est à dire de concentration, exprimée en équivalent SiO_2 , avantageusement comprise entre 10 g/L et 360 g/L, de préférence inférieure à 300 g/L et avantageusement inférieure à 270 g/L, et ce tout particulièrement lorsqu'on utilise des silicates alcalins tels que les silicates de sodium. De la même façon, l'agent acidifiant est le plus souvent sous la forme d'une solution aqueuse diluée, qui possède généralement une normalité comprise entre 0,25 N et 8 N, et de préférence entre 0,5 N et 4 N. Ainsi, dans le cas spécifique de l'utilisation d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à titre d'agent acidifiant de l'étape (c), par exemple, la concentration de la solution est avantageusement comprise entre 25 g/L et 380 g/L, et de préférence entre 50 g/L et 300 g/L.

Il est à souligner que, compte tenu de la mise en œuvre de concentrations diluées dans le milieu de précipitation des silices, les concentrations en sels dans ce milieu, notamment liées à la réaction du silicate et de l'agent acidifiant, sont de façon caractéristique, extrêmement faibles, ce qui se traduit par une faible force ionique au sein du milieu de précipitation mis en œuvre.

Sans vouloir être lié en aucune façon à une théorie particulière, il semble pouvoir être avancé que le contrôle du pH et des concentrations mis en œuvre permet de minimiser la formation de groupements de surface SiOH .

De façon à améliorer encore le contrôle de la formation de la silice, il est particulièrement avantageux de réaliser l'addition simultanée de l'étape (c), avec des débits de silicate et d'agent acidifiant relativement faibles, c'est à dire, le plus souvent, avec une durée d'addition de l'étape (c) de préférence comprise entre 15 et 300 minutes, et de préférence entre 30 et 100 minutes. De telles durées d'addition mènent en effet généralement à l'obtention de particules de silices présentant des taux de groupements Si-OH en surface extrêmement réduits.

De façon générale, l'étape (c) du procédé de l'invention est conduite sous agitation à une température comprise entre 80 et 100°C, et généralement à la même température que l'addition de l'étape (b). Ainsi, la température de mise en œuvre de l'étape (c) peut avantageusement être comprise entre 90 et 100°C, et 5 elle est de préférence de l'ordre de 95°C.

Selon une variante particulière du procédé, et ce notamment pour la préparation de silices pouvant être utilisées dans des applications autres qu'alimentaires, dentifrices, cosmétiques ou pharmaceutiques, on peut introduire dans le milieu réactionnel, au cours de l'étape (c), de préférence à la fin de cette étape (c'est à 10 dire typiquement durant la période correspondant au dernier quart de cette étape, généralement au cours des 5 à 15 dernières minutes de cette étape) un composé à base d'aluminium, de préférence un sel de nature acide comme un sulfate d'aluminium, ou, alternativement, un composé de nature basique tel qu'un aluminate de sodium. La quantité de composé d'aluminium introduite dans ce 15 cadre est généralement telle qu'au sein du milieu réactionnel, le ratio Al/SiO₂ est compris entre 0,1 et 1% en masse, ce ratio étant de préférence au plus égal à 0,6%, et de préférence inférieur ou égal à 0,5%.

Quel que soit le mode exact de réalisation de l'étape (c), à l'issue de cette étape, le milieu réactionnel est spécifiquement à un pH compris entre 7 et 8, et de 20 préférence de l'ordre de 7,5.

En fonction des applications envisagées pour la silice, l'étape (d) d'acidification du milieu dans la zone de pH de 3 à 6,5 peut être modulée par la quantité d'agent acidifiant additionné. De préférence, le pH du milieu atteint à l'issue de l'étape (d) est compris entre 3,2 et 5,5.

25 L'agent acidifiant de l'étape (d) peut indifféremment être identique ou différent de celui ou ceux mis en œuvre dans les étapes (b) et (c). De préférence, cet agent acidifiant de l'étape (d) est introduit dans le milieu sous la forme d'une solution aqueuse de normalité comprise entre 0,25 et 8 N. Avantageusement, il s'agit d'une solution aqueuse d'acide sulfurique, généralement à une concentration 30 comprise entre 25 et 380 g/L le cas échéant.

L'ensemble des étapes (a), (b), (c) et (d) du procédé soient de préférence conduites à une température de 90 et 100°C, et avantageusement à une température comprise entre 93 et 97°C, et encore plus avantageusement à une température sensiblement égale à 95°C tout au long du procédé.

35 Selon une variante avantageuse du procédé de l'invention, les dispersions aqueuses de silice obtenues à l'issue des étapes (c) et (d) peuvent être soumises à une étape de mûrissement, généralement conduite, le cas échéant, en laissant le milieu, de préférence sous agitation, à une température comprise

entre 90 et 100 °C, pendant une durée qui peut être avantageusement comprise entre 15 minutes et 240 minutes, et de préférence pendant une durée supérieure à 30 minutes, la température lors du mûrissement étant préférentiellement sensiblement constante (le cas échéant, avantageusement sensiblement égale à 5 95°C), ou bien croissante (généralement par pallier(s) le cas échéant) dans la gamme de température allant de 90 à 100°C.

Il est à souligner que l'addition d'un composé d'aluminium, notamment de type sulfate d'aluminium, qui est envisageable à la fin de l'étape (c) peut également être conduite au cours de l'étape (d), ou bien encore au cours de l'étape de 10 mûrissement ultérieure, lorsque cette étape est mise en œuvre. Ainsi, de façon générale, cette addition d'un composé à base d'aluminium dans le milieu peut avoir lieu entre l'étape (c) et l'étape (e).

Les étapes (e) et (f) du procédé consistent, de façon globale, à récupérer 15 une silice sous forme solide à partir de la dispersion obtenue à l'issue des étapes précédentes.

Le plus souvent, lors de cette étape (e), la dispersion obtenue à l'issue de l'étape (d) et de l'éventuelle étape de mûrissement ultérieur, est soumise à une filtration sur filtre presse ou à une filtration sous vide en utilisant un filtre rotatif, un filtre à bande, ou encore un filtre plan, cette filtration conduisant à l'obtention 20 d'un "gâteau de silice". Le gâteau de silice obtenu est alors le plus souvent soumis à une étape de lavage, généralement par de l'eau, de façon à réduire sa teneur en sels, et il est ensuite soumis à l'étape (f) à un séchage, notamment par une atomisation adaptée, et par exemple à l'aide d'un atomiseur à turbines, à buse, à pression liquide ou bifluide.

25 Dans ce cadre, on délite généralement le gâteau de silice au préalable, de façon à former une bouillie de silice de viscosité suffisamment faible pour assurer son pompage jusqu'à l'atomiseur. Selon l'invention, cette bouillie présente une perte au feu à 1000°C supérieure à 82% en masse, de préférence d'au moins 84% en masse, plus particulièrement de 84 à 88% en masse.

30 Le cas échéant, l'opération de délitage peut par exemple être réalisée d'une manière connue en soumettant le gâteau à une action mécanique et éventuellement à une action chimique (addition d'un acide ou d'un composé à base d'aluminium)

35 Le plus souvent, la bouillie de faible viscosité issue d'un tel délitage se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse de silice qui est directement pompée vers un atomiseur pour l'étape (f).

De manière préférentielle, le produit séché n'est pas broyé ; la poudre obtenue présente généralement un diamètre médian d'au moins 30µm, plus généralement d'au moins 50µm, et inférieur à 350µm.

Les silices séchées obtenues à l'issue de l'étape (f) peuvent également être soumises à une étape d'agglomération, notamment par compression directe, par une granulation en voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que l'eau), par extrusion et, de préférence, par compactage à sec. Lorsque l'on met en œuvre cette dernière technique, il peut s'avérer avantageux, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération aussi appelée pré-densification ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier. A l'issue de l'étape d'agglomération, les produits peuvent être calibrés à une taille désirée, par exemple par tamisage, puis conditionnés pour une utilisation ultérieure. La silice précipitée compactée susceptible d'être obtenue selon ce mode de réalisation particulier se présente avantageusement sous la forme de granulés. Le cas échéant, ces granulés peuvent se présenter sous des formes les plus diverses. A titre d'exemple, on peut notamment citer les formes sphérique, cylindrique, parallélépipédique, de pastille, de plaquette, de boulette, d'extrudé à section circulaire ou polylobée. Les dimensions moyennes de ces granulés sont préférentiellement comprises entre 2 mm et 20 mm.

Les silices de précipitation selon la présente invention présentent une très bonne aptitude à la dispersion. En outre elles présentent généralement une transmission élevée de la lumière.

Elles sont particulièrement adaptées pour une utilisation

- 25 • à titre de charge renforçante dans des matrices à base d'élastomère(s), en particulier clair(s) ou semi-clair(s), pour semelles de chaussures
- à titre de support de liquide
- à titre de charge renforçante dans des matrices à base de silicone(s), notamment des matrices élastomères silicones vulcanisables à chaud ou à
- 30 froid, auxquelles elles confèrent de bonnes propriétés rhéologiques, tout en leur procurant des propriétés mécaniques très satisfaisantes
- à titre d'agent épaississant ou texturant dans les compositions dentifrices.

Les silices selon l'invention trouvent une application particulièrement avantageuse dans le renforcement de matrices à base d'élastomères, en particulier clairs ou semi-clairs, destinés à la fabrication de semelles de chaussures ; ces silices dispersibles permettent un renforcement élevé des matrices transparentes ou translucides utilisées pour la confection de pièces en caoutchouc transparentes ou translucides constitutives de semelles de

chaussures. De manière avantageuse, elles permettent l'obtention de matrices renforcées ayant une très bonne transparence.

La quantité de silice selon l'invention pouvant être utilisée dans ce type de matrice est généralement comprise entre 10 et 50%, notamment entre 20 et 5 40%, par rapport au poids d'élastomère(s).

Une application très intéressante des silices selon l'invention réside dans leur utilisation comme support de liquide, notamment du fait de leur bonne capacité d'absorption et d'une coulabilité très satisfaisante.

On peut citer comme liquides, les liquides organiques tels que les acides organiques, les agents tensioactifs, par exemple de type anionique ou non-ionique, les additifs organiques pour caoutchouc / polymères, les pesticides.

A titre de liquides, on utilise de préférence ici surtout des additifs liquides tels que des arômes, des colorants, des compléments liquides d'alimentation (notamment d'alimentation animale (par exemple la vitamine E, l'acétate de vitamine E, le chlorhydrate de choline)) ou des agents conservateurs, de préférence des acides carboxyliques (acide propionique par exemple).

Les compositions conditionnées comprenant au moins un liquide absorbé sur un support formé par une silice selon l'invention, présentent préférentiellement une teneur en liquide d'au moins 50% en poids, en particulier comprise entre 50 et 15 75% en poids, par exemple entre 50 et 65% en poids.

Les silices selon l'invention trouvent une application intéressante dans le renforcement de compositions (matrices) organosiliciques élastomères ou pâteuses vulcanisables à chaud ou à froid, destinées notamment à une fonction d'isolation, comme l'enrobage de câbles électriques. Lesdites matrices à base de silicone peuvent être mises en forme par extrusion, avant d'être réticulées ; la faible valeur de reprise en eau des silices de l'invention permet d'éviter ou de limiter la formation de bulles lors de l'extrusion.

La nature du ou des organopolysiloxanes vulcanisables présents dans ce type de composition, ainsi que celle des agents de vulcanisation et autres additifs éventuellement présents, de même que les conditions de vulcanisation sont bien connues de l'homme de métier ; celles-ci sont notamment décrites dans WO 03/055801.

La quantité de silice selon l'invention pouvant être mises en œuvre pour le renforcement desdites matrices à base de silicones peut aller de 3 à 20% lorsqu'il s'agit de pâtes silicones, ou de 5 à 50%, de préférence de 10 à 40% lorsqu'il s'agit d'une composition de nature élastomère.

La silice selon l'invention, qu'elle se présente sous forme de poudre, ou de billes (de préférence sous forme de poudre) présente la propriété de se

désagglomérer et/ou se disperser en éléments de taille inférieure (à celle de départ), au sein des compositions dentifrices, lors de la préparation desdites compositions, et permet ainsi d'épaissir lesdites compositions ou d'apporter de la texture à celles-ci.

5 De préférence sa densité de remplissage à l'état tassé (DRT) va de 0,1 à 0,3g/ml, de préférence de 0,1 à 0,27g/ml, tout particulièrement de 0,15 à 0,25g/ml.

Elle est aisément désagglomérable et dispersable en éléments de diamètre médian inférieur à 35µm, généralement inférieur à 30µm, tout particulièrement inférieur à 25µm, par cisaillement approprié dans la pâte dentifrice en cours de préparation.

10 D'une manière préférentielle, ladite silice à l'état désaggloméré et dispersé dans une formulation dentifrice (gel ou opaque) ne présente pas plus de 20%, de préférence pas plus de 15% et tout particulièrement pas plus de 10% en poids, 15 d'éléments de diamètre supérieur à 51µm.

15 La mesure granulométrique de la silice à l'état désaggloméré et dispersé dans la composition dentifrice est déterminée par diffraction laser selon la norme NF X 11-666 à l'aide d'un granulomètre laser sans ultrasons (comme déjà décrit ci-dessus). Cette mesure est effectuée sur une dispersion aqueuse contenant 10% 20 en poids de la formulation dentifrice ; avant la mesure, cette dispersion, mise dans des flacons, a été préalablement agitée pendant 15 minutes par disposition desdits flacons dans un agitateur vibrant.

25 Les dentifrices obtenus présentent un aspect lisse et ne donnent pas de sensation granuleuse en bouche.

30 Selon l'invention, ladite silice peut être utilisée comme agent épaississant ou texturant à raison de 0,1 à 20%, de préférence de 0,5 à 15%, tout particulièrement de 1 à 10% du poids de la composition dentifrice.

35 Ladite composition dentifrice peut comprendre en outre d'autres ingrédients habituels, en particulier des agents abrasifs minéraux, insolubles dans l'eau, éventuellement des agents épaississants autres, des humectants ...

40 Comme agents abrasifs, on peut mentionner en particulier les silices abrasives, le carbonate de calcium, l'alumine hydratée, la bentonite, le silicate d'aluminium, le silicate de zirconium, les métaphosphates et phosphates de sodium, de potassium, de calcium et de magnésium. La quantité totale de 45 poudre(s) abrasive(s) peut constituer de l'ordre de 5 à 50% du poids de la composition dentaire.

Parmi les agents épaississants autres, on peut mentionner, la gomme xanthane, la gomme guar, les carraghénanes, les dérivés de la cellulose, les alginates, en quantité pouvant aller jusqu'à 5% du poids de ladite composition ...

5 Parmi les agents humectants on peut citer par exemple le glycérol, le sorbitol, les polyéthylène glycols, les polypropylène glycols, le xylitol, en quantité de l'ordre de 2 à 85%, de préférence de l'ordre de 3 à 55% du poids de composition dentifrice exprimé en sec.

10 Ces compositions peuvent en outre comporter des agents tensio-actifs, des agents détergents, des colorants, des antibactériens, des dérivés fluorés, des opacifiants, des arômes, des édulcorants, des agents antitartrare, antiplaque, des agents de blanchiment, du bicarbonate de sodium, des antiseptiques, des enzymes, des extraits naturels (camomille, thym...)...

15 Par ailleurs, les silices de l'invention peuvent être mises en œuvre comme charge et/ou support /et/ou excipient dans des compositions diverses autres, comme des compositions alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques, des compositions pour la fabrication de peintures ou de papiers.

20 On peut également mentionner l'utilisation, par exemple en quantité de l'ordre de 60% en poids, de la silice de l'invention, à titre de support de solvant et/ou d'huile, dans des compositions à base de polymères destinées à la préparation de membranes poreuses séparatrices de batteries (« battery separator ») ; le solvant et/ou l'huile supportés, une fois extraits après extrusion/calandrage donnent naissance à un réseau de pores.

25 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

<u>Pâte dentifrice opaque modèle</u>	
- Sorbitol (Neosorb 70/70 de ROQUETTE FRERES)	45
- Polyéthylène glycol PEG 1500	5
- Saccharinate de sodium	0,2
- Fluorure de sodium	0,08
- Monofluorophosphate de sodium	0,72
- eau	24,2
- silice abrasive (Tixosil 63 commercialisé par RHODIA)	10
- silice de l'invention	7
- Dioxyde de titane	1
- Arôme spearmint	1
- Agent moussant (30% dans eau) : Texapon Z 95 P de COGNIS	5

Mesure de la viscosité d'une formulation dentifrice

La viscosité est déterminée sur tube de pâte de 25 mm de diamètre, à des périodes déterminées à 37°C après préparation de la pâte.

Le matériel de mesure utilisé est un viscosimètre Brookfield RVT équipé d'un dispositif hélipath. La pige T - E est utilisée à 5 r.p.m. La mesure est effectuée en descente après 90 secondes.

Exemple I comparatif :

10 Dans un réacteur équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation avec hélice 3 pâles, on a introduit 14 000 g d'eau, et 450 g d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 236 g/L en équivalent SiO_2 , le rapport pondéral (Rp) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ du silicate de sodium utilisé étant de 3,46.

15 Après la mise en marche de l'agitation (250 tours par minute) le pied de cuve ainsi constitué a été chauffé à 95°C et le pH a été amené à 7,5, en 11 minutes, par ajout d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/L (débit moyen de 61 g par minute).

Une fois le pH de 7,5 atteint, on a procédé à une addition continue de 3 045 g
20 d'une solution aqueuse de silicate de sodium (Rp=3,46) à 236 g/L en équivalent SiO_2 , à un débit constant de 35 grammes par minute (durée de l'addition : 87 minutes), en maintenant le pH du milieu à une valeur égale à 7,5 (à 0,1 unité de pH près), par addition dans le milieu d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/L avec un débit contrôlé en fonction de l'évolution
25 mesurée pour le pH du milieu. En bilan, 3 383 g de la solution d'acide sulfurique ont été ajoutés dans le milieu, ce qui correspond à un débit moyen de 40 grammes de solution d'acide sulfurique ajoutés par minute.

Après les 87 minutes d'addition, on a arrêté l'addition de silicate et on a poursuivi une addition d'acide jusqu'à stabilisation du pH du mélange
30 réactionnel à 3,6. On a effectué un mûrissement en laissant la solution sous agitation pendant 5 minutes.

La bouillie obtenue a ensuite été filtrée et lavée sur filtre plan, puis le gâteau obtenu dont la perte au feu est de 80,5% a été délité mécaniquement à un pH égal 5,5, puis il a été séché par atomisation à turbine.

35 Les caractéristiques physico-chimiques de la silice sèche non broyée obtenue sont les suivantes :

- pH de poudre : 5,9
- diamètre médian de la poudre : 80 μm

- diamètre médian après Ultra-Sons : 31,0µm
- % supérieur à 51µm après Ultra-Sons : 18,6
- Teneur en NaSO₄ : 1,6 % en masse (par rapport à la masse totale du matériau à l'état sec)

5

- Surface spécifique CTAB : 133 m²/g
- Surface spécifique BET : 143 m²/g
- DOP : 305ml/100g
- Perte au feu à 1000°C : 6,5%
- Teneur résiduelle en eau après 2 heure à 105°C : 3,9%

10

- Reprise en eau (selon la définition de l'invention) : 5,8%
- Transmission : 80% à un indice de réfraction de 1,460
- Densité de remplissage à l'état tassé (DRT) : 0,27 g/ml
- Viscosité de la pâte dentifrice modèle après 4 semaines : 250mPas.

15

Exemple II comparatif

On répète les opérations décrites à l'exemple I comparatif , en broyant le produit séché, de manière à obtenir un diamètre médian de 10µm.

20

Les caractéristiques physico-chimiques de la silice sèche broyée obtenue sont les suivantes :

- pH de poudre : 5,9
- diamètre médian de la poudre : 10µm
- diamètre médian après Ultra-Sons : 7µm

25

- % supérieur à 51µm après Ultra-Sons : 1
- Teneur en NaSO₄ : 1,6 % en masse (par rapport à la masse totale du matériau à l'état sec)
- Surface spécifique CTAB : 133 m²/g
- Surface spécifique BET : 143 m²/g

30

- DOP : 315ml/100g
- Perte au feu à 1000°C : 7%
- Teneur résiduelle en eau après 2 heure à 105°C : 4,4%
- Reprise en eau (selon la définition de l'invention) : 5,9%
- Transmission : 80% à un indice de réfraction de 1,460

35

- Densité de remplissage à l'état tassé (DRT) : 0,1 g/ml
- Viscosité de la pâte dentifrice modèle après 4 semaines : 325mPas.

Exemple III

Dans un réacteur équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation avec hélice 3 pâles, on a introduit 14 000 g d'eau, et 450 g d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 236 g/L en équivalent

5 SiO_2 , le rapport pondéral (Rp) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ du silicate de sodium utilisé étant de 3,46.

Après la mise en marche de l'agitation (250 tours par minute) le pied de cuve ainsi constitué a été chauffé à 98°C et le pH a été amené à 7,5, en 11 minutes, par ajout d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/L (débit moyen de 61

10 g par minute).

Une fois le pH de 7,5 atteint, on a procédé à une addition continue de 3150 g d'une solution aqueuse de silicate de sodium (Rp=3,46) à 236 g/L en équivalent

SiO₂, à un débit constant de 35 grammes par minute (durée de l'addition : 90 minutes), en maintenant le pH du milieu à une valeur égale à 7,5 (à 0,1 unité de

15 pH près), par addition dans le milieu d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/L avec un débit contrôlé en fonction de l'évolution mesurée pour le pH du milieu. En bilan, 3 510 g de la solution d'acide sulfurique ont été ajoutés dans le milieu, ce qui correspond à un débit moyen de 39 grammes de solution d'acide sulfurique ajoutés par minute.

20 Après les 90 minutes d'addition, on a arrêté l'addition de silicate et on a poursuivi une addition d'acide jusqu'à stabilisation du pH du mélange réactionnel à 3,4. On a effectué un mûrissement en laissant la solution sous agitation pendant 5 minutes.

La bouillie obtenue a ensuite été filtrée et lavée sur filtre plan, puis le gâteau obtenu dont la perte au feu est de 86,4% a été délité mécaniquement à un pH égal 4,3, puis il a été séché par atomisation à turbine.

25 Les caractéristiques physico-chimiques de la silice sèche non-broyée obtenue sont les suivantes :

30 - pH de poudre : 4,6
- diamètre médian de la poudre : 70 μm
- diamètre médian après Ultra-Sons : 21 μm
- % supérieur à 51 μm après Ultra-Sons : 4,2%
- Teneur en NaSO_4 : 1,6 % en masse (par rapport à la masse totale du matériau à l'état sec)

35 - Surface spécifique CTAB : 166 m^2/g
- Surface spécifique BET : 170 m^2/g
- DOP : 360ml/100g
- Perte au feu à 1000°C : 5 %

5

- Teneur résiduelle en eau après 2 heure à 105°C : 2,5%
- Reprise en eau (selon la définition de l'invention) : 5,8 %.
- Transmission : 95% à un indice de réfraction de 1,460
- Densité de remplissage à l'état tassé (DRT) : 0,18 g/ml
- Viscosité de la pâte dentifrice modèle après 4 semaines : 640mPas.

Exemple IV

10 Dans un réacteur équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation avec hélice 3 pâles, on a introduit 14 000 g d'eau, et 630 g d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 236 g/L en équivalent SiO_2 , le rapport pondéral (Rp) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ du silicate de sodium utilisé étant de 3,46.

15 Après la mise en marche de l'agitation (250 tours par minute) le pied de cuve ainsi constitué a été chauffé à 95°C et le pH a été amené à 7,5, en 11 minutes, par ajout d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/L (débit moyen de 61 g par minute).

20 Une fois le pH de 7,5 atteint, on a procédé à une addition continue de 3 600 g d'une solution aqueuse de silicate de sodium (Rp=3,46) à 236 g/L en équivalent SiO_2 , à un débit constant de 48 grammes par minute (durée de l'addition : 75 minutes), en maintenant le pH du milieu à une valeur égale à 7,5 (à 0,1 unité de pH près), par addition dans le milieu d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/L avec un débit contrôlé en fonction de l'évolution mesurée pour le pH du milieu. En bilan, 3 975 g de la solution d'acide sulfurique ont été ajoutés dans le milieu, ce qui correspond à un débit moyen de 53 grammes de solution d'acide sulfurique ajoutés par minute.

25 30 Après les 90 minutes d'addition, on a arrêté l'addition de silicate et on a poursuivi une addition d'acide jusqu'à stabilisation du pH du mélange réactionnel à 3,4. On a effectué un mûrissement en laissant la solution sous agitation pendant 5 minutes.

La bouillie obtenue a ensuite été filtrée et lavée sur filtre plan, puis le gâteau obtenu dont la perte au feu est de 86%, a été délité mécaniquement à un pH égal 5, puis il a été séché par atomisation à turbine.

35 Les caractéristiques physico-chimiques de la silice sèche non-broyée obtenue sont les suivantes :

- pH de poudre : 5,3
- diamètre médian de la poudre : 65 μm
- diamètre médian après Ultra-Sons : 22 μm

- % supérieur à 51µm après Ultra-Sons :3,3
- Teneur en NaSO₄ : 1,0 % en masse (par rapport à la masse totale du matériau à l'état sec)
- Surface spécifique CTAB : 182 m²/g
- 5 - Surface spécifique BET : 185 m²/g
- DOP : 340 ml/100g
- Perte au feu à 1000°C : 6,5 %
- Teneur résiduelle en eau après 2 heure à 105°C :3,9 %
- Reprise en eau (selon la définition de l'invention) : 5,7 %
- 10 - Transmission : 85 % à un indice de réfraction de 1,460
- Densité de remplissage à l'état tassé (DRT) : 0,18 g/ml
- Viscosité de la pâte dentifrice modèle après 4 semaines : 615 mPas.

15

REVENDICATIONS

1) Silice de précipitation de haute structure, à faible reprise en eau,

5 présentant :

- une CTAB de 145 à 185 m²/g, de préférence de 150 à 180 m²/g, tout particulièrement de 155 à 175 m²/g
- une prise d'huile DOP supérieure à 300 ml/100g, de préférence supérieure à 310 ml/100g, plus préférentiellement de 315 à 450ml/100g, tout particulièrement de 320 à 400ml/100g, notamment de 340 à 380 ml/100g
- une reprise en eau inférieure à 6% et de préférence supérieure à 3%, tout particulièrement supérieure ou égale à 4% et inférieure ou égale à 5,8%
- un pH de 3,5 à 7,5, de préférence de 4 à 7, tout particulièrement de 4 à 6
- un taux d'anion résiduel, exprimé en sulfate de sodium, inférieur ou égal à 2%, de préférence inférieur ou égal à 1,5%, particulièrement inférieur ou égal à 1%, et tout particulièrement inférieur ou égal à 0,5%
- un diamètre médian ou une taille moyenne de particules allant de 30µm à 20mm

2) Silice selon la revendication 1), caractérisée en ce qu'elle présente un diamètre médian des particules, après désagglomération aux Ultra-Sons, d'au plus 35µm, de préférence d'au plus 30µm, tout particulièrement d'au plus 25µm.

3) Silice selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique BET telle que la différence BET-CTAB soit d'au plus 30m²/g, de préférence d'au plus 25m²/g, plus préférentiellement d'au plus 20m²/g, en particulier d'au plus 10m²/g.

4) Silice selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce qu'elle présente une densité de remplissage à l'état tassé de 0,1 à 0,3 g/ml, de préférence de 0,1 à 0,27g/ml, plus préférentiellement de 0,15 à 0,25g/ml.

5) Silice selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce qu'elle présente un taux de transmission à la lumière d'au moins 70% à un indice de réfraction situé entre 1,450 et 1,467.

5 6) Silice selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de poudre dont le diamètre médian généralement est inférieur à 350µm, de préférence inférieur à 180µm, le diamètre médian minimum étant d'au moins 30µm, de préférence d'au moins 50µm.

10

7) Silice selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'agglomérats, notamment de granulés, de taille moyenne allant de 2mm à 20mm.

15

8) Silice selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisée en ce qu'après désagglomération aux ultra sons, le pourcentage en poids de particules de ladite silice de diamètre supérieur à 51µm est d'au plus 20, de préférence d'au plus 15, plus particulièrement d'au plus 10.

20

9) Procédé de préparation de la silice faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 8), comprenant les étapes successives suivantes :

• (a) réaliser un pied de cuve initial de température comprise entre 80 et 100°C, de préférence supérieure ou égale à 90°C, comprenant de l'eau et un silicate, la concentration en silicate dans ledit pied de cuve, exprimée en équivalent SiO₂, étant inférieure ou égale à 15 g/L ;

• (b) addition, à une température comprise entre 80 et 100°C, de préférence 90 et 100°C, d'un agent acidifiant, amener le pH du milieu jusqu'à une valeur comprise entre 7 et 8, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 7,2 et 7,8, et avantageusement entre 7,3 et 7,7 (typiquement jusqu'à une valeur sensiblement égale à 7,5) ;

• (c) dans le milieu ainsi réalisé, effectuer, à une température comprise entre 80 et 100°C, de préférence entre 90 et 100°C, l'addition simultanée d'un silicate et d'un agent acidifiant, les quantités respectives de silicate et d'agent acidifiant ajoutées au cours du temps étant spécifiquement choisies de façon à ce que, pendant toute la durée de l'addition :

- le pH du milieu réactionnel reste compris entre 7 et 8, et avantageusement entre 7,2 et 7,8 ; et
- la concentration en silicium dans le milieu, exprimée en équivalent SiO₂,

35

reste inférieure ou égale à 35 g/L ;

- (d) ajouter, à une température comprise entre 80 et 100°C, de préférence entre 90 et 100°C, un agent acidifiant au milieu obtenu à l'issue de l'étape (c) de façon à porter le milieu à un pH compris entre 3 et 6,5 ; et
- 5 • (e) filtrer la dispersion aqueuse de silice obtenue,
- (f) sécher le gâteau de filtration réalisé à l'issu de la filtration, de préférence en le lavant, au préalable,

ledit procédé étant caractérisé en ce que le gâteau de filtration présente, préalablement à son séchage à l'étape (f), une perte au feu à 1000°C supérieure à 82%, de préférence d'au moins 84 %, tout particulièrement de 84 à 88%.

10 10) Procédé selon la revendication 9), caractérisé en ce que la silice séchée n'est pas broyée.

15

11) Procédé selon la revendication 9) ou 10) , caractérisé en ce que la silice est ensuite soumise à une étape d'agglomération.

20 12) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 9) à 11), à titre de charge épaississante, de support et/ou d'excipients dans une matrice organique ou aqueuse pâteuse, gel, solide ou liquide.

25 13) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 9) à 11), à titre de charge renforçante dans une matrice à base d'élastomère(s), en particulier clair(s) ou semi-clair(s), pour semelles de chaussures.

30

14) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 9) à 11), à titre de support de liquide.

35 15) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 9) à 11), à titre de charge renforçante dans une matrice à base de silicone(s).

reste inférieure ou égale à 35 g/L ;

- (d) ajouter, à une température comprise entre 80 et 100°C, de préférence entre 90 et 100°C, un agent acidifiant au milieu obtenu à l'issue de l'étape (c) de façon à porter le milieu à un pH compris entre 3 et 6,5 ; et
- 5 ◦ (e) filtrer la dispersion aqueuse de silice obtenue,
- (f) sécher le gâteau de filtration réalisé à l'issu de la filtration, de préférence en le lavant, au préalable,

ledit procédé étant caractérisé en ce que le gâteau de filtration présente, préalablement à son séchage à l'étape (f), une perte au feu à 1000°C 10 supérieure à 82%, de préférence d'au moins 84 %, tout particulièrement de 84 à 88%.

10) Procédé selon la revendication 9), caractérisé en ce que la silice est ensuite soumise à une étape d'agglomération.

15

11) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de la revendication 9) ou 10), à titre de charge épaississante, de support et/ou d'excipients dans une matrice organique ou aqueuse pâteuse, gel, solide ou 20 liquide.

12) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de la revendication 9) ou 10), à titre de charge renforçante dans une matrice à base 25 d'élastomère(s), en particulier clair(s) ou semi-clair(s), pour semelles de chaussures.

13) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de la 30 revendication 9) ou 10), à titre de support de liquide.

14) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de la revendication 9) ou 10), à titre de charge renforçante dans une matrice à base 35 de silicone(s).

16) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 9) à 11), pour la préparation de séparateurs de batterie.

17) Utilisation selon la revendication 12), à titre de charge épaississante, dans une matrice en un dentifrice sous forme de pâte ou de gel.

- 15) Utilisation de la silice faisant l'objet de l'une quelconques des revendications 1) à 8) ou obtenue selon le procédé faisant l'objet de la revendication 9) ou 10), pour la préparation de séparateurs de batterie.
- 5 16) Utilisation selon la revendication 11), à titre de charge épaississante, dans une matrice en un dentifrice sous forme de pâte ou de gel.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

INPI Indigo 0 825 83 85 87
0.15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 230103

Vos références pour ce dossier (facultatif)	R 03167
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03 15063
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
SILICE DE HAUTE STRUCTURE A FAIBLE REPRISE EN EAU	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

RHODIA CHIMIE
26 quai Alphonse Le Gallo
92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom	DROMARD	
Prénoms	Adrien	
Adresse	Rue	38 rue Malesherbes
	Code postal et ville	[6 19 1 0 1 6] LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
RHODIA SILICES		
2 Nom	CHEVALLIER	
Prénoms	Yvonick	
Adresse	Rue	24 route de Collonges
	Code postal et ville	[6 19 1 2 1 7 1 0] SAINT ROMAIN-au-Mont d'Or
Société d'appartenance (facultatif)		
RHODIA SILICES		
3 Nom	VALERO	
Prénoms	Rémi	
Adresse	Rue	Lotissement Pagère 2
	Code postal et ville	[10 1 1 3 1 9 1 0] SAINT JEAN de THURIGNEUX
Société d'appartenance (facultatif)		
RHODIA SILICES		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Le 18 mars 2004

Madeleine-France FABRE



INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87
 0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103



Vos références pour ce dossier (facultatif)	R 03167
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03 15063
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
SILICE DE HAUTE STRUCTURE A FAIBLE REPRISE EN EAU	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

RHODIA CHIMIE
 26 quai Alphonse Le Gallo
 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX
 FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom	PETIT	
Prénoms	Dominique	
Adresse	Rue	120 route de Saint Fortunat
	Code postal et ville	[6 1 9] 4 5 0 SAINT CYR-au-Mont d'Or
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[] [] [] [] []
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[] [] [] [] []
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)**DU (DES) DEMANDEUR(S)****OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)

Le 18 mars 2004

 Madeleine France FABRE

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

